

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-109049

(43)Date of publication of application : 27.08.1979

(51)Int.Cl.

B23K 35/30
C22C 30/02

(21)Application number : 53-016870

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 16.02.1978

(72)Inventor : KITABAYASHI TSUYOSHI

(54) BRAZING METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: The comparatively inexpensive brazing metal which is especially suitable for stainless steel and Ni-alloy, is superior in the corrosion resisting property and in the joint strength, and is easily workable, obtained by constituting of the alloy of peculiar composition containing Ni, Cr, Cu, and Pd.

CONSTITUTION: This brazing metal contains by weight, 5W40% Ni, 2W20% Cr, 20W60% Cu, and additionally if necessary, 0.3W8% of one or more kinds of Si, Ge, P, In, and B, and the balance of more than 25% Pd and the inevitable impurities. The melting point of this brazing metal differs according to the selected constituents, however, it is approximately 1000W1200° C, therefore, the optimum brazing temperature is 1050W1250° C, which coincides with the temperature of forming the solid solution of stainless steel and the annealing temperature of heat resisting and corrosion resisting Ni-alloy.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-109049

⑬Int. Cl.²
B 23 K 35/30
C 22 C 30/02

識別記号 ⑭日本分類
12 B 22
10 L 15

庁内整理番号 ⑮公開
7362-4E
6411-4K

昭和54年(1979)8月27日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯金属ロウ

⑰特 願 昭53-16870

⑱出 願 昭53(1978)2月16日

⑲発 明 者 北林強

諏訪市大和3丁目3番5号 株

式会社諏訪精工舎内

⑳出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4

号

㉑代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

発明の名称 金属ロウ

特許請求の範囲

1 ニッケル(Ni)5～40多、(重量パーセント以下同じ)、クロム(Cr)2～20多、銅(Cu)20～60多、残部が25多以上のパラジウム(Pd)と不可避免的な不純物からなることを特徴とする金属ロウ。

2 ニッケル(Ni)5～40多、クロム(Cr)2～20多、銅(Cu)20～60多、さらにケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、リン(P)、インジウム(In)、ほう素(B)の中から一種以上の元素を選んで合計で0.3～8多、残部が25多以上のパラジウム(Pd)と不可避免的な不純物からなることを特徴とする金属ロウ。

発明の詳細な説明

本願発明は金属を接合するためのロウ材料に関

するもので、ロウ接部の耐食性に秀れ、接合強度が高く、銀白色を特徴とするロウ材に関する。

同種金属や異種金属を接合するいわゆる溶接の中でも、ロウ接方法は母材に変化を与えないこと、操作の容易なこと、また応用範囲の広いことから非常に広く用いられている。ロウ接は金属ロウを溶融添加して固体と液体のぬれ現象によって母材を接合する方法である。従って母材とロウ材料との性質相関が非常に重要な要素となる。本発明はステンレス鋼やニッケル合金などの耐食合金に特に適したロウ材料を提供することを目的としている。

ステンレス鋼を初めとする耐食合金はその特徴から、塗装、メッキなどの保護皮膜を形成することなく無処理のまま実用に供され、水、酸等を初め各種の腐食性環境にさらされる。従ってこのような合金のロウ接部も当然耐食性に秀れていることが要求され、また、特に装飾品等においてはロウ接合部が判然としない同色系であることが好ましい。

従来ステンレス鋼のロウ付けにはほとんど銀ロ

ウが使用され、ごくまれにニッケルロウ、黄銅ロウ、パラジウムロウ、金ロウなどが使用されている。これらのロウ材には以下に述べるような欠点を有している。

銀ロウは主成分がAgとCuで、融点、ロウ流れ性を調節するためにZn, Cd, Snを添加したものが多い。Agは大気中の硫化物と化合して黒変し易い。またCuはアンモニアに弱く、さらにZn, Sn, Cdなどは酸化しやすく銀ロウの耐食性を一段と低下させている。従ってステンレス鋼等の耐食合金のロウ接合に銀ロウを使用した場合は、非常に悪い腐食環境においてさえも腐食変色し、場合によっては腐食破壊を起こす。

次にニッケルロウであるが、主成分NiにB, Si, P, Feなどを数%～10%数%添加したものも多く耐食性を高めるためCuを含有するものもある。Ni-Cr合金は高耐食性を示すが、融点を下げるために添加するB, Si, P, Feの元素が耐食性に悪影響し、ロウ材料自体の強度を低下させる。またロウ付方法によってはステンレス鋼を腐食す

るため、ニッケルロウはステンレス鋼のロウ接合には適さない。

黄銅ロウは加工性が良く安価なので時として使用されるが、耐食性が悪く問題にならない。

パラジウムロウは主成分がAg, Cuであり、Pdは5～20%程度しか含まれていない。従って前述の銀ロウの欠陥がそのまま当てはまる。極くまれにPd-Ni, Pd-Mn-Ni合金が使用される場合があるが、Pd-Niは融点が高すぎ、Pd-Mn-NiはMnのために耐食性が低下して適さない。

金ロウはAu, Cu, Pd, Niなどの合金で、Auの含有量によって9K～18Kのものが使用されている。14K～18Kがステンレス鋼と同程度の耐食性を示す。しかしコストが高く、色調もステンレス鋼とは合わないため特殊な場合以外は使用されない。

本願発明はこのような状況のもとに、耐食性に秀れ、接合強度が高く、継、板材への加工が容易で、比較的低温のロウ材料を提供しようとする

ものである。

本願発明者は、PdとNiが全量固溶体を形成し大巾に融点を下げ、耐食性と機械的強度に秀れた性質、PdとCu, NiとCuがそれぞれ全量固溶体を形成し、融点を下げ、強度と相対的に耐食性に秀れた性質、NiとCrが共晶合金を形成し、耐食性と強度に秀れた性質に着目し、これらの元素を主成分として合金組成の検討を行ない本合金を得た。本願発明合金は目的に沿って実験を重ねた結果、Ni-Cr-Cu-Pd合金ロウ材の融点、ロウ流れ性、被ロウ接材とのぬれ性改良のため、Si, Co, P, In, Bを選択元素として構成している。

次にこれらの構成元素の添加効果と添加量限定範囲を説明する。PdはNi, Cuとともに本合金の主構成成分で被ロウ接材の主体であり、ステンレス鋼、ニッケル系或いはコバルト系耐食合金の主成分である遷移元素に対して容易に固溶体を形成し、耐食性保持、接合強度向上に不可欠である。ロウ材料の耐食性保持のためには25%以上のPdが必要である。NiはPdと同様にステンレ

ス鋼、Ni, Co系耐食合金の主成分である遷移元素に対して容易に固溶体を形成し、Pdと同様の効果を発揮する。またPdと全量固溶して融点を大巾に下げ、且つ、ロウ材料価格低下に不可欠である。しかし40%以上になると融点が高くなりすぎ、また上記効果を発揮するには最低5%必要である。

次にCrは耐食性を向上せしめる効果があるが添加量が増加するに従ってぬれ性が低下し、また溶融点に達するまでの酸化性雰囲気での加熱過程でできる酸化膜が強固になり、ロウ接部に残物が生じ易くなる。

Cuは融点を下げ、ロウ流れ性を改良するが他の主構成元素であるNi, Cr, Pdとロウ材料を形成するには、融点との関係から最低25%以上必要である。しかし60%以上になると耐食性が悪化する。

上記構成元素の添加量は、いずれも効果の発現する下限と、前記不都合を最少限に留める添加範囲に限定する。

本願発明の金属ロウは以上4元素からなる合金で一応の目的を満足するバランスのとれた特性を発揮するが、更にロウ流れ性、ロウぬれ性などの性質を向上せしめるため、又は大巾に融点を下げる場合、Bi, Ge, P, In, Bの中から一種または二種以上を選んで添加元素として加えることができる。添加量は前記改良効果の発現する最低量(0.3%)を下限とし、増加に伴って効果も大きくなるが、8%を超えると被ロウ接材料との相互拡散が活発になりすぎ、いわゆる虫食い現象を生じる。

ロウ接作業は通常(1)真空中、(2)水素又はアンモニア分解ガスなどの還元性雰囲気中、(3)アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中、(4)大気中等の酸化性雰囲気中で行なわれるが、本願金属ロウは前記いずれの雰囲気においてもロウ接可能であり、とりわけ(1)、(2)において秀れている。

加熱方式は、(1)炉中加熱、(2)高周波等の誘導加熱、(3)抵抗加熱等が主として用いられているが、いずれも可能である。

試方の断面を鏡面研磨、エッチングし観察したところ、ステンレス鋼への拡散合金層はおよそ5~20μmであった。また人工汗、食塩水(1.5%濃度)、硫化水素ガス及び5%酸化ナトリウム水溶液中に浸漬放置する耐食性試験を行なったが120時間以上(常温)に渡ってロウ流れ面、ロウとステンレス鋼の境界面、拡散層部分いずれにおいても腐食変色生じることは認められなかった。

実施例2

特許請求の範囲に示す組成の中から、Ni10%, Or10%, Cu50%, Pd30%の組成比の金属ロウを真空中により作成し、これを150~200メッシュの粉末と、粒径0.3mmの基材に加工した。被ロウ接材を304ステンレス鋼からなる腕時計用メッシュバンド及び腕時計ケースとして、バンド端部(バンド断面1~2mm×10~25mm)をケースの側面に接合して、プレスレットタイプの腕時計外装を作る試験を行なった。メッシュバンドは加工途中での両端のくずれを防止するためにあらかじめ上記粉末ロウを塗布して仮ロウ付けを施す。

ロウ接作業に必要な表面の清浄化、フラックス等についても通常のロウ接作業に比べて特に新しい操作を必要としないばかりか、フラックス等はむしろなくても良い場合が多い。本願金属ロウの融点は成分選択によって異なるが、およそ1000~1200℃に分布する。従って最適ロウ接温度は1050~1250℃である。即ち、ステンレス鋼の溶体化温度、Ni系耐熱耐蝕合金の焼鈍温度に合致している。

次に実施例について説明する。

実施例1

特許請求の範囲に示す組成の中から、Ni20%, Or10%, Cu40%, Pd30%の組成比の金属ロウを真空中により作成し、厚さ0.5mmの板材にした。被ロウ接材料を304系ステンレス鋼として、 10^{-5} Torrの真空中1180℃に10分間加熱する置きロウ方式によりロウ接実験を行なった。ロウはステンレス鋼表面に広く拡散流動し、その厚みはおよそ0.05~0.1mmで、ステンレス鋼へのぬれ性、流れ性の良好なことを実証させた。さらにこの試

バンド端部をケース側面の所長の形に加工し、スポット溶接でバンドをケースに仮止めした後、接合部に上記ロウ線材を置き、アンモニア分解ガス雰囲気(露点約-40℃)のベルト炉中で温度1160℃、加熱約6分間行ない急冷する方法でロウ接を行なった。

この結果ロウ材は突き合わせ部に完全に浸透し接合を完了した。接合部は引張試験において、150kg以上の引張り力、抵抗力試験において200kg以上の抵抗力に耐え、引張り強度試験ではロウ接合部の破壊以前にメッシュバンド、ケースの変形、破壊が生じる。また、外観的にもステンレス鋼と全く同色系のためロウ接を感じさせない一体感のある外装製品となった。耐食性は人工汗、人工海水、アンモニアガス雰囲気、5%硫化ナトリウム水溶液等の腐食性環境に放置(浸漬)する試験において、120時間以上(40℃)に渡り、ステンレス鋼部分と同様、全く腐食変色を生じなかった。尚、本成分比の金属ロウの液相点は1100℃、固相点は1070℃、適正ロウ接温度は1120℃~1170℃

てである。

実施例 3

特許請求の範囲に示す組成の中から、Ni 30 重量部、Cr 10 重量部、Cu 22 重量部、Pd 35 重量部、Bi 3 重量部の組成比の金属ロウを真空溶解により作成し、これを 100 ~ 150 メッシュの粉末に加工した。被ロウ接材として冷間加工仕上げの Hastelloy C 合金と 304 ステンレス鋼を用いて真空加熱ロウ接を行なった。ロウ接温度は 1240℃ と Hastelloy C 合金の焼鈍温度に合わせて行なった。結果は完全にロウが流れ、引張強度 40 kg/mm² 以上（ロウ接間隙 0.1 mm 以下）の強固なロウ接部位が得られ、異種金属にも拘わらず耐食性も実施例 3 と同様に秀れ、色調も銀白色系である。

以上の実施例に示すように本願金属ロウは、Ni、Cu、Pd がそれぞれ全量固溶し、Ni - Cr が共晶合金を形成するため、Ni - Cr - Cu - Pd ロウ材の場合は、鍛、板材への加工が容易で、機械的強度が非常に秀れているが、Bi、Os、P、In、B を含有した場合、その含有量による延展性が乏

特開昭54-109049(4)

しくなり、鍛、板材での使用はほとんど不可能であり、ロウ接合強度もやや低下する。また、融点を低下させると Cu の含有量が多くなり、相対的に耐食性が低下するため、使用条件に適したものを使用する必要がある。

以上 2 ~ 3 の実施例により本願発明の金属ロウの特徴を示したが、これらの例からも明らかなように、本願金属ロウは耐食性と接合強度に秀れた銀白色系の金属ロウを提供するもので、工業上非常に大きな利用価値がある。

以 上

出願人 株式会社森田精工舎

代理人 最 上

務